

ВРЕМЯ ПОЛНОГО ВЫХОДА МЕТАЛЛА ИЗ СТАЦИОНАРНОГО
РТУТНОГО КАПЕЛЬНОГО ЭЛЕКТРОДА

В. Е. ГОРДОВЫХ, Б. Ф. НАЗАРОВ

(Представлена научно-методическим семинаром ХТФ)

В практике амальгамной полярографии с накоплением наиболее удобно проводить последовательные определения на одном и том же электроде без его замены. Такая методика работы повышает воспроизводимость результатов анализа, так как при этом исключается один из источников ошибок — непостоянство площади электрода. Кроме того, частая смена электрода удлиняет время анализа, что особенно невыгодно при работе по экспрессным методикам.

В литературе, насколько нам известно, имеется единственная работа [1], посвященная эмпирическому подбору условий, при которых возможно проведение ряда анализов на одном и том же электроде. В настоящей работе сделана попытка теоретически рассмотреть этот вопрос с учетом диффузионного характера нисходящей ветви анодного пика [2].

Физически ясно, что одним из условий повторного использования электрода является практически полный выход сконцентрированного в нем металла за время предыдущего анодного цикла. Точное аналитическое выражение для времени выхода определенной доли металла из стационарного ртутного капельного электрода в анодном цикле можно получить только в том случае, если известно уравнение пика. Действительно, если известна в явном виде зависимость тока от времени $i = f(t)$, то количество металла, перешедшего из электрода в раствор, равно

$$m(t) = \frac{A}{zF} \int_0^t i(\tau) d\tau, \quad (1)$$

где A — атомный вес металла.

Этот способ, однако, неудобен из-за громоздкости уравнений анодного пика [3,4]. В практической работе достаточно знать верхний предел времени, после которого в ртутной капле останется не более 1—3 % металла. Это дает возможность найти зависимость процента выхода металла из стационарного ртутного капельного электрода в удобной для расчетов форме.

Из рис. 1. видно, что разность времени полного выхода металла из стац. р. к. э. при снятии анодного пика и броскового тока равна Δt . Поскольку эта разность невелика (при скорости изменения потенциала $\omega = 400$ мВ/мин она не превышает 15—20 сек), то для приближенных расчетов мы можем ей пренебречь и считать, что время полного выхода металла при съемке пика и время полного выхода

при съемке предельного тока равны между собой. В точных расчетах необходимо учитывать величину $\Delta\tau$ ¹⁾.

Найдем время выхода определенной доли металла для случая предельного тока. Для этого составим разность

$$\begin{aligned} m(\infty) - m(t) &= \\ &= \frac{1}{zF} \left(\int_0^{\infty} i(\tau) d\tau - \int_0^t i(\tau) d\tau \right) = \\ &= \frac{1}{zF} \int_t^{\infty} i(\tau) d\tau, \end{aligned} \quad (2)$$

где $m(t)$ — количество металла (в z -ам), вышедшее из стац. р. к. э. к моменту времени t ;

$m(\infty)$ — количество металла, вышедшее из стац. р. к. э., спустя бесконечно большой промежуток времени;

$i(t)$ — уравнение нисходящей ветви пика.

Подставляя в (2) уравнение нисходящей ветви пика²⁾ [4], после простых преобразований находим:

$$\begin{aligned} m(\infty) - m(t) &= - \\ &= \frac{2CSD}{r} \left(\frac{r^2}{\pi^2 D} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} e^{-\frac{(n\pi)^2 D t}{r^2}} \right) = \\ &= \frac{8Cr^3}{\pi} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} e^{-\frac{(n\pi)^2 D t}{r^2}}. \end{aligned} \quad (3)$$

В уравнении (3) принято, что $S = 4\pi r^2$. Поскольку нас интересуют достаточно большие моменты, когда в стац. р. к. э. останется не более 1–3 % металла, параметр $\lambda = Dt/r^2 > 0,11$ (при $D = 1 \cdot 10^{-5}$ см²/сек, $r = 4 \cdot 10^{-2}$ см это соответствует $t > 17$ сек, и в уравнении (3) с точностью до 1 % можно ограничиться первым членом ряда):

$$m(\infty) - m(t) = \frac{8Cr^3}{\pi} e^{-\frac{\pi^2 D t}{r^2}}. \quad (4)$$

Поделив далее уравнение (4) на $m(\infty)$ и учитывая, что $m(\infty)$ равно количеству металла, первоначально находившемуся в стац. р. к. э.,

$$m(\infty) = Cv = \frac{4}{3} \pi r^3 C, \quad (5)$$

где v — объем стац. р. к. э.,

¹⁾ Время выхода определенной доли металла всегда меньше при съемке предельного тока, чем при съемке пика, так как во втором случае концентрация атомов металла вблизи поверхности электрода становится равной нулю только при $t > t'$.

²⁾ Так как мы пренебрегаем величиной Δt в уравнении нисходящей ветви, можно начало отсчета времени t^* положить равным нулю.

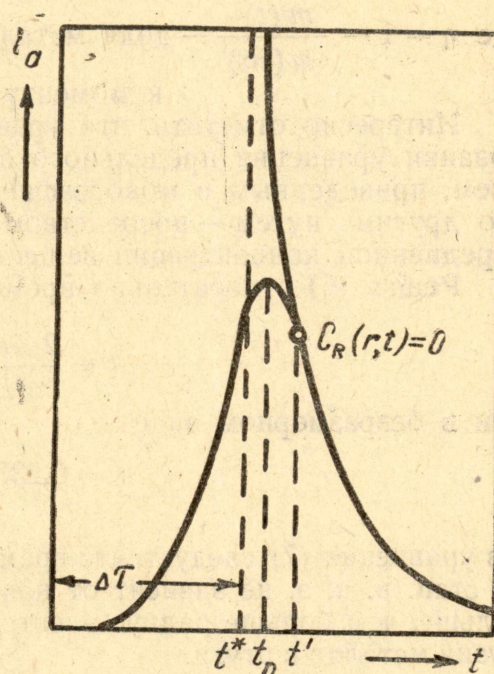


Рис. 1. Схематическое изображение анодного пика и предельного нестационарного тока на стац. р. к. э.: t_n — время достижения потенциала пика; t^* — начало отсчета времени для нисходящей ветви пика; t' — время, начиная с которого поверхностная концентрация металла становится равной нулю.

получаем

$$\eta = \frac{6}{\pi^2} e^{-\pi^2 \frac{Dt}{r^2}}, \quad (6)$$

где $\eta = 1 - \frac{m(t)}{m(\infty)}$ — доля металла, оставшегося в стац. р. к. э. к моменту времени t .

Интересно отметить, что уравнение (6), полученное нами на основании уравнения предельного анодного тока, совпадает с выражением, приведенным в монографии Кранка [5], причем автор получил его другим путем — посредством интегрирования по объему для усредненной концентрации вещества внутри сферы.

Решая (6) относительно времени, получим окончательно

$$t = \frac{2,3r^2}{\pi^2 D} \lg \frac{6}{\pi^2 \eta} \quad (7)$$

или в безразмерном виде

$$\lambda = 0,233 \lg \frac{0,608}{\eta}. \quad (8)$$

Из уравнения (7) следует, что время выхода определенной доли металла из стац. р. к. э. не зависит от начальной концентрации металла и тем больше, чем больше радиус электрода и чем меньше коэффициент диффузии металла в ртути.

Экспериментальная часть

Экспериментальная проверка формулы (7) проводилась нами на примере обратимых токов таллия, свинца и кадмия. Выбор этих элементов обусловлен и тем, что, по литературным данным, они имеют заметно различающиеся коэффициенты диффузии в ртути. Анодные пики свинца снимали на фоне 0,1 М КОН, таллия и кадмия — на фоне 1 М КНО₃. Все растворы готовились из проверенных на чистоту реактивов на трижды перегнанной воде.

Методика снятия анодных кривых ток—время была следующей. После проведения электролитического накопления ртутный электрод отключали от полярографа, снижали потенциал, подаваемый на ячейку с задающего реохорда, на 0,2—0,3 в положительнее потенциала пика и вновь замыкали цепь. Мы не опасались при этом уменьшения предельных токов, так как в наших условиях цементация и саморастворение амальгамы отсутствовали. Наоборот, размыкание контакта создавало благоприятные условия для создания равномерного распределения атомов металла внутри стац. р. к. э. [4].

Потенциал электрорастворения выбирался таким, чтобы при наложении его на электрод концентрация металла вблизи поверхности электрода сразу падала до нуля. Ранее нами показано, что это условие практически выполняется, когда наложенный потенциал находится на 0,069/z в положительнее потенциала полуволны обратимой полярографической волны данного элемента на данном фоне [4].

Анодные пики снимали обычным способом. Концентрация ионов металла в растворе равнялась 500 мкг/мл. Время накопления 2 мин. Объем раствора составлял 20 мл. Истощение раствора за время накопления отсутствовало, так как раствор во время электролиза не перемешивался.

Во всех случаях для определения количества металла, перешедшего в электрод за время накопления, снимались катодные $i-t$ -кривые. Все опыты проводились при 25°C и дублировались от 4 до 10 раз.

Прежде чем переходить к непосредственной проверке формулы (7), была проверена полнота выхода металла из стац.р.к.э. при съемке пиков и анодных $i-t$ -кривых. Для этого сравнивались площади под катодной $i-t$ -кривой с площадью пика и анодной $i-t$ -кривой. Величину площади определяли посредством взвешивания.

Таблица 1

Экспериментальное определение полноты выхода свинца из стац. р. к. э. при съемке анодного пика и анодного предельного тока.

Условия опытов: $5 \cdot 10^2$ мкг/мл свинца в 0,1 М КОН; $v_p = 20$ мл;
 $t_s = 1$ мин; $r_0 = 0,04$ см; $t^\circ = 25^\circ$ С

Анодный пик			Предельный ток		
10 ⁵ , ку-лон	10 ⁵ , ку-лон	Расчеты	10 ⁵ , ку-лон	10 ⁵ , ку-лон	Расчеты
5,45	6,00	$\gamma = S_2/S_1 = 1,08 \pm 0,01$	4,30	4,30	$\gamma = S_2/S_3 = 1,0 \pm 0,025$
5,81	6,16		5,16	5,21	
5,67	5,90		5,42	5,59	
5,42	5,69		6,80	7,48	
7,70	8,62		5,23	5,25	
5,47	5,52		5,42	5,53	
5,53	6,20		5,16	5,47	
5,60	6,16		5,85	4,62	
5,46	5,89		4,89	4,89	
6,02	6,80		5,47	5,52	

Обозначения: S_1 — площадь под анодным пиком; S_2 — площадь под катодной $i-t$ -кривой; S_3 — площадь под анодной $i-t$ -кривой.

Из табл. 1 видно, что в пределах точности измерений в анодном цикле металл из стац.р.к.э. выходит практически полностью.

Для того, чтобы найти количество металла, покинувшего электрод к определенному моменту времени, площадь анодного пика делили на несколько частей и площадь каждой части сравнивали с общей площадью пика. Аналогично поступали с площадью под анодной $i-t$ -кривой.

Статистическая обработка результатов этих опытов для свинца, таллия и кадмия приведена в табл. 2. Зависимость процента выхода металла от времени для свинца приведена также на рис. 2. Из приведенных данных видно, что все следствия формулы (7) подтверждаются на опыте: наибольшее время выхода наблюдается для таллия, который имеет и наименьший коэффициент диффузии по сравнению со свинцом и кадмием. Время выхода определенной доли первоначально сконцентрированного металла увеличивается при увеличении радиуса электрода.

На рис. 2 видно, что опытные данные удовлетворительно согласуются с теоретическими. Отклонения в большую сторону для анодных $i-t$ -кривых, для которых формула (7) является совершенно точной, связаны с экранировкой электрода и увеличением в связи с этим эффективного радиуса по сравнению с геометрическим [4].

Изучение кинетики электроокисления свинца, кадмия и таллия из стац. р. к. э. Условия опытов приведены в тексте

<i>t</i> , сек	Анодный пик					Предельный ток		
	Свинец			Кадмий	Таллий	Свинец	Кадмий	Таллий
	<i>r</i> = 0,31 мм	<i>r</i> = 0,4 мм	<i>r</i> = 0,52 мм					
0 – 17	52,4 ± 0,2 %	40,1 ± 1,4 %	35,1 ± 0,1 %	56,8 ± 0,3 %	48,1 ± 0,1 %	81,2 ± 0,6 %	86,6 ± 0,2 %	75,0 ± 0,1 %
17 – 34	42,9 ± 0,1 %	44,3 ± 0,4 %	40,9 ± 0,3 %	34,1 ± 0,2 %	32,1 ± 0,1 %	13,3 ± 0,3 %	10,4 ± 0,2 %	12,9 ± 0,2 %
34 – 51	—	11,0 ± 0,3 %	15,0 ± 0,2 %	5,0 ± 0,1 %	9,8 ± 1 %	5,45 ± 0,5 %	2,7 ± 0,2 %	3,9 ± 0,1 %

Расхождение теоретических и опытных кривых для анодных пиков при малом времени объясняется тем, что для анодных пиков уравнение (7) является приближенным. Однако после того, как концентрация металла у поверхности электрода становится практически равной нулю, процесс выхода металла из стац. р. к. э. начинает подчиняться уравнению (7), и ошибка быстро уменьшается.

Как видно из рис. 2, в согласии с теорией время выхода 99% металла из стац. р. к. э. не слишком большого размера ($r = 0,04 \text{ см}$) не превышает 1,5 мин. Следовательно, если после съемки пика выдержать электрод при небольшом отрицательном потенциале в течение 1,5 мин, то в нем останется меньше одного процента от начального количества металла и этот электрод можно с достаточной для практики точностью использовать вторично. Время, в течение которого можно использовать один и тот же электрод без заметного ухудшения воспроизводимости, зависит, по-видимому, только от концентрации поверхностно-активных веществ и кислорода в растворе, отравляющих его поверхность. В случае электрода, подвешенного на металлическом контакте, это время ограничивается также количеством металла, перешедшего с поверхности контакта в объем электрода.

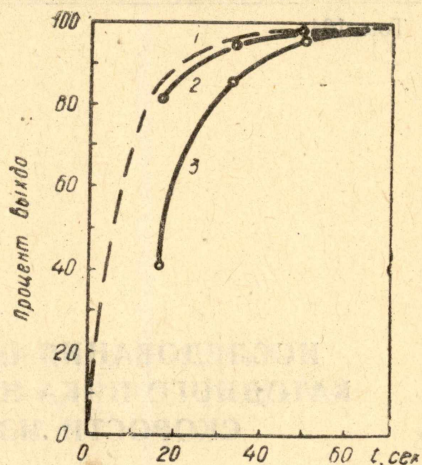


Рис. 2. Зависимость процента выхода свинца из стац. р. к. э. от времени: 1—теоретическая кривая; 2 и 3—экспериментальные кривые для предельного нестационарного тоска и анодного пика соответственно.

Выводы

1. Предложена приближенная формула, позволяющая определять время полного выхода металла из стац.р.к.э. при съемке анодного пика.
2. Экспериментальные данные по определению полноты выхода свинца, таллия и кадмия из стац.р.к.э. удовлетворительно согласуются с теорией. Обсуждаются причины расхождений теоретических и опытных кривых процент выхода — время.
3. Показано, что в обычных условиях ($r = 0,04 \text{ см}$) время выхода 99% первоначально сконцентрированного в стац.р.к.э. металла не превышает 1,5 мин.

ЛИТЕРАТУРА

1. М. С. Захаров, А. Г. Стромберг. Заводская лаборатория, 28, 13, 1962.
2. В. Е. Городовых. Изв. ТПИ, (в печати).
3. В. Е. Городовых. Изв. ТПИ, (в печати).
4. В. Е. Городовых. Кандидатская диссертация, Томск, 1964.
5. W. Kemula. Advances in Polarography, V. 1 p. 105, 1960.